Ueber die Sedimentationsgeschwindigkeit
von Aerosolteilchen in Abhängigkeit von ihrer Struktur
und Oberflächenbeschaffenheit

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

von
Walter Witt
aus Wuppertal-Elberfeld

Tag der Promotion: 20. VI. 1938.
Tag der mündlichen Prüfung: 11. August 1936

Siegburg, 1938
Buchdruckerei Gebr. Daemisch, (F. W. Mohr)

10

Referenten: Prof. Dr. P. A. Thiessen
Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Ueber die Sedimentationsgeschwindigkeit von Aerosolteilchen in Abhängigkeit von ihrer Struktur und Oberflächenbeschaffenheit

---

Inhaltsübersicht

A. Einleitung

B. Hauptteil

I. Aggregation u. Sedimentation aerokolloider Systeme
1. Die Beweglichkeit der Teilchen
2. Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit
3. Effektivität der Zusammenstöße
4. Stokes'sche Formel
5. Homogenität aerokolloider Systeme
6. Struktur und Dichte von Nebel- u. Staubteilchen

II. Sedimentation von As_2O_3-Stauben
1. Darstellung
2. Struktur
3. Gestörte Sedimentation
4. Große und kleine Untersuchungsräume

III. Sedimentation von Quecksilbernebeln
1. Darstellung
2. Meßverfahren
3. Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit
a) in Wasserstoff
b) in Luft
c) in Sauerstoff
d) in Kohlensäure

C. Diskussion und Zusammenfassung

Vergleichen wir Aerosole mit den kolloidalen Zerteilungen in flüssigen Dispersionsmitteln, so beobachten wir: 1. eine gesteigerte Aggregationstendenz und 2. eine durch die geringe Zähigkeit des gasförmigen Mediums bedingte weit größere Sedimentationsgeschwindigkeit des Einzelteilchens. Während weiterhin bei den Hydrosolen eine elektrische Ladung der Phasengrenzfläche die Beständigkeit erhöhen kann, ist eine gleichsinnige Aufladung der Aerosolteilchen für ihre Stabilisierung nur von untergeordneter Bedeutung. Schließlich ist bei Lyosolen das Vorhandensein einer Solvat- oder Hydrathülle, die einerseits ein Aggregieren erschwert, andererseits die Beweglichkeit des Einzelteilchens stark herabsetzt, für die Beständigkeit weitgehend verantwortlich. Bei den Aerosolen dagegen fehlt eine solche Schicht oder Hülle, sodaß die Aggregation erleichtert wird. Sie stellen mithin durchaus instabile, leicht veränderliche Systeme dar, deren Teilchenzahl dauernd abnimmt.

In wie weit die physikalische Beschaffenheit der Aerosolteilchen die Aggregation und im besonderen die Sedimentation beeinflußt, soll im folgenden dargelegt werden.

Aggregation und Sedimentation aerokolloider Systeme.

Der Verlauf der Aggregation ist im wesentlichen von drei Faktoren abhängig: von der Beweglichkeit des Einzelteilchens, von der Teilchenzahl pro Volumeinheit und von ihrer Struktur.

Einstein u. v. Smoluchowski sind, ausgehend von der Theorie der Wärmebewegung, zu einer Formel gelangt, die die Beweglichkeit des Teilchens in Abhängigkeit von seinem Radius angibt:

$$A^2 = \frac{R \times T}{N} \times \frac{1}{3 \times r \times \eta} \times t \qquad (1)$$

A = der Weg, den ein Teilchen in der Zeit t in der Richtung einer Raumkoordinate zurücklegt, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur, N = Avogadr. Zahl, r = Teilchenradius, η = spec. Reibung.

Die Einzelteilchen eines frisch bereiteten Aerosols zeigen anfangs infolge ihres kleinen Teilchenradius eine hohe Beweglichkeit. Daher

ist auch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zwischen zwei oder mehreren Teilchen gleich nach der Darstellung eines Sols sehr groß. Es wird demgemäß sofort eine starke Aggregation einsetzen. Mit fortschreitender Aggregation wird dann die Beweglichkeit der neu entstandenen Aggregate geringer und die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes dementsprechend kleiner.

Ferner sinkt gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zweier aggregationsfähiger Teilchen durch die Abnahme der Teilchenzahl. v. Smoluchowski hat in seiner Theorie der schnellen Koagulation der Kolloide diese Faktoren zusammengefaßt und kommt zu einer Formel, die eine lineare Abhängigkeit der reziproken Teilchenzahl von der Zeit fordert:

$$\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} = K \times (t_1 - t_2) \qquad (2)$$

n_1 und n_2 sind die Teilchenzahlen zur Zeit t_1 bzw. t_2.

Whytlaw-Gray und seine Schüler haben diese Beziehung für Aerosole nachgeprüft und behaupten, daß die lineare Abhängigkeit der reziproken Teilchenzahl von der Alterungszeit auch für aerokolloide Systeme besteht. Ein Abweichen von dem theoretisch geforderten Kurvenverlauf erklären sie mit Fehlmessungen, die durch die Versuchsanordnung bedingt sein sollen.

In Wirklichkeit nimmt jedoch, wie zahlreiche exakte Beobachtungen lehren, die reziproke Teilchenzahl eines frisch bereiteten Aerosols tatsächlich zunächst stark, später langsamer zu und strebt schließlich einem konstanten Endwert zu. Dieser Punkt wird dann erreicht sein, wenn einerseits die Teilchen zu träge geworden sind und andererseits die Zahl der Teilchen in einem bestimmten Volumen zu stark abgenommen hat, um Zusammenstöße in merklichem Umfange zuzulassen.

Auf Grund dieser Befunde erhebt sich bei dieser Betrachtung über die Aggregation die Frage, ob alle Zusammenstöße zwischen zwei oder mehreren Teilchen wirklich zu einer Aggregation führen. Vor allem bei kugelförmigen Teilchen mit glatter Oberfläche muß man wohl annehmen, daß ein Teil der Zusammenstöße elastischer Natur ist, daß also die Teilchen, selbst wenn sie sich auf ihrem Weg einmal getroffen haben, wieder von einander abprallen. In der überwiegenden Zahl der Fälle haben wir allerdings mit strukturierten Stauben oder solchen mit zerklüfteter Oberfläche zu rechnen. Selbst Flüssigkeitströpfchen

werden nur in Ausnahmefällen eine wirklich intakte Oberfläche besitzen. Untersuchungen von N. Fuchs *) deuten darauf hin, daß hierbei nahezu 100% aller Zusammenstöße zu einer Vereinigung führen.

Hat nun einmal eine Aggregation stattgefunden, so reicht die kinetische Energie, mit der die umgebenden Gasmoleküle ein solches Aggregat bombardieren, bei weitem nicht aus, um die Teilchen wieder voneinander zu lösen; eine Zerteilung größerer Aggregate zu kleineren, eine Art Peptisation, ist bei Aerosolen nie beobachtet worden.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit v eines Aerosolteilchens ist nach Stokes:

$$v = \frac{2}{9} \times r^2 \times g \frac{d_1 - d_2}{\eta} \qquad (3)$$

r = Teilchenradius, g = Erdbeschleunigung, d_1 = Dichte des Teilchens, d_2 = Dichte des Mediums, η = spec. Reibung.

Sie ist also, wenn man mehrere Teilchen eines Aerosols unter sonst gleichen Bedingungen betrachtet, nur von der Größe des Teilchenradius abhängig. Streng gilt die Beziehung aber nur für kugelförmige, nicht zu kleine Teilchen mit glatter Oberfläche.

Nach der Formel (3) ist:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \times v \times \frac{\eta}{g\,(d_1 - d_2)}} \qquad (4)$$

Da nun bei Aerosolen die Dichte d_2 des Mediums gegenüber der der dispersen Phase sehr klein ist, kann sie vernachlässigt werden. Es ist dann:

$$r = \sqrt{\frac{9 \times v \times \eta}{2 \times g \times d}} \qquad (5)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich, wenn man die Sedimentationsgeschwindigkeit v des Teilchens experimentell ermittelt, seine Größe bestimmen, vorgesetzt, daß seine Dichte bekannt ist.

Die Stokes'sche Formel wurde abgeleitet aus dem Widerstand, der sich einer in einem kontinuierlichen Medium fallenden Kugel bietet. Sie gilt deshalb auch nur für Teilchen, deren Radius groß ist gegen die freie Weglänge der Gasmoleküle. Beobachtet man Teilchen, deren

*) N. Fuchs, A. Physikochim. U. R. S. S. III, 819, (1933)

Radien in derselben Größenordnung liegen, oder gar kleiner sind, so muß die Diskontinuität des Mediums berücksichtigt werden. Cunningham hat deshalb der Stokes'schen Formel ein Zusatzglied zugefügt, daß diese Diskontinuität in Rechnung stellt. Danach ist:

$$v = \frac{2}{9} r^2 \times g \times \frac{d_1 - d_2}{\eta} \left(1 + \frac{A \times l}{r}\right) \quad \text{oder}$$

$$r = \sqrt{\frac{2}{9} \times \frac{v \times \eta}{g \times (d_1 - d_2)} + \left(\frac{A \times l}{2}\right)^2} - \frac{A \times l}{2} \qquad (6)$$

l = mittlere freie Weglänge, A = Konstante

Für Teilchen vom Radius > 2 n spielt der Cunningham'sche Korrektionsfaktor praktisch keine Rolle mehr.

Wir haben gesehen, daß sich ein Schwebstoffsystem durch Aggregation und Sedimentation äußerst schnell verändert. Daran liegt es, daß es nicht möglich ist, Aerosole genau gleicher Teilchengröße herzustellen. Die sofort nach der Darstellung einsetzende Aggregation verursacht einmal eine Abnahme der Teilchenzahl mit der Zeit, zum anderen ein Ansteigen der mittleren Teilchengröße und damit ein Anwachsen der mittleren Sedimentationsgeschwindigkeit. Man kann aber die Versuchsbedingungen so wählen, daß wenigstens eine bestimmte Teilchengrößenordnung vorherrscht. Bei einem in dieser Beziehung guten Aerosol muß die Verteilungskurve der Teilchenhäufigkeit in Abhängigkeit von ihrer Größe also ein scharfes Maximum zeigen. Kurven dieser Art werden so gewonnen, daß man an einer größeren Zahl von Teilchen (mindestens 100) die Sedimentationsgeschwindigkeit mißt. Kondensationsaerosole haben in dieser Hinsicht im allgemeinen sehr gute Eigenschaften, wenn man dafür sorgt, daß das Sol gleich nach seiner Darstellung in ein größeres Luftvolumen eingeblasen, also hinreichend verdünnt wird, sodaß ein Aggregieren der Teilchen möglichst hintan gehalten wird.

Die Größe der Sedimentationsgeschwindigkeit eines Nebel- oder oder Staubteilchens ist, wie die Stokes'sche Formel zeigt, nicht nur von dessen Größe, sondern auch von seiner Dichte abhängig. Diese ist aber eine Funktion der inneren Struktur des Teilchens, die weitgehend von der Art der Darstellung und der verwendeten Substanz abhängt. Bei Oel- oder Paraffinnebeln, die durch Zerstäuben der

entsprechenden Flüssigkeiten durch Düsen gewonnen wurden, muß man wohl annehmen, daß sie die Dichte der kompakten Substanz zeigen, ebenfalls bei vielen Nebeln, die durch Kondensation einer Flüssigkeit erhalten wurden. Sie werden nur dann anormale Dichten zeigen, wenn sie nennenswerte Mengen ad- oder absorbierten Gases enthalten, oder wenn sie auf andere Weise oberflächlich verunreinigt sind. Die Teilchen dieser Nebel werden, wenn sie unter sorgfältigen Bedingungen dargestellt wurden, Kugelgestalt und eine glatte Oberfläche haben. Bei ihnen ist daher auch gemäß der Stokes-Cunningham'schen Formel eine normale Sedimentation zu erwarten. Diesen idealen kugelförmigen Aerosolteilchen stehen diejenigen gegenüber, die anisodimensionale Struktur zeigen, etwa MgO-Staube oder eine Reihe von Farbstoffnebeln. Für diese faden- oder stäbchenförmigen Aggregate kann man natürlich einen Radius nicht angeben. Aber schon für As_2O_3-Staube, die zwar eine isodimensionale Kristallstruktur zeigen, jedoch stark von einer Kugelgestalt abweichen, ist die Angabe von r und der Dichte d nicht ganz exakt.

Die Sedimentation von Arsenikstauben.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu überprüfen, wieweit die oben besprochenen Sedimentationsgesetze Gültigkeit besitzen. Es erschien uns ratsam, dabei zunächst As_2O_3-Aerosole zu untersuchen, und zwar aus folgenden Gründen: 1) bereitet die analytische Bestimmung des Arsengehaltes eines Sols nur geringe Schwierigkeiten, 2) lassen sich As_2O_3-Aerosole leicht und reproduzierbar darstellen, 3) zeigen sie im Gegensatz zu streng kugelförmigen Nebelteilchen zwar deutlich eine Struktur, da die Teilchen jedoch aus der Dampfphase zu Kristallen von kolloiden Dimensionen heranwachsen, ist anzunehmen, daß sie kompakt mit As_2O_3 ausgefüllt sind, ihre Dichte also nicht wesentlich von der des festen Arseniks verschieden ist. Die Darstellung der zu unseren Versuchen benutzten Arsenikstaube geschah nach einer von A. Winkel und G. Jander*) angegebenen Weise. In einem elektrischen Ofen wurde durch Sublimation gut gereinigtes As_2O_3 verdampft und mit einem vorgewärmten Luftstrom in eine Kammer von etwa 1 cbm Inhalt geblasen. Während des Einblasens wurde

*) A. Winkel u. G. Jander, „Aerosole", Stuttgart 1934.

mit einem Propeller kräftig gerührt, damit sich das Aerosol mit der Luft gut durchmischte und dadurch möglichst schnell verdünnt wurde.

Beachtet man das Sediment eines Arsenik-Staubes bei 500-facher Vergrößerung, so läßt sich, vor allem bei den größeren Aggregaten, deutlich eine mikrokristalline Struktur erkennen. Außerdem sieht man deutlich, daß Arsenik-Aerosole sehr ungleichteilig sind.

Bei den Versuchen wurden jeweils 100 mg As_2O_3 verdampft und in die Kammer eingeblasen. Die eine Seitenwand der Kammer war mit 25 Abnahmestellen versehen, die so angeordnet waren, daß man in 5 verschiedenen Höhen und auch in der gleichen Höhe nach 5 verschiedenen Zeiten Proben des Aerosols abnehmen konnte. Abgesaugt wurde jeweils 1 ltr. des Aerosols auf eine Jenaer Glasfilternutsche 1G4. Dabei zeigte sich, daß diese Nutschen noch etwa 15—20% des As_2O_3-Nebels durchließen. Filter mit geringerer Porengröße zu nehmen war deshalb nicht möglich, weil diese dem Luftstrom einen zu großen Wiederstand bieten und das Absaugen dann zu viel Zeit in Anspruch nimmt. (Es wurde die Nutsche 25G 5 auf 3 versucht.) Durch zweimaliges Durchsaugen einer 5%igen wässrigen Flußsäurelösung jedoch, war einerseits die Oberfläche des gesinterten Glases genügend aufgerauht und andererseits die größeren Poren wohl verstopft, sodaß nunmehr der As_2O_3-Staub quantitativ zurückgehalten wurde. Er wurde dann mit einer n/10 NaOH vom Filter heruntergewaschen, die Lösung mit HCl angesäuert und der Arsengehalt mit n/1000 Bromatlösung unter Zugabe von KBr potentiometrisch titriert.

Der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit in einer bestimmten Schicht des Aerosols ist abhängig von dem Grad der Gleichteiligkeit einerseits und vom Teilchengewicht andererseits. Bei einem völlig isodisperse Aerosol würde die Konzentrationsabnahme mit der Zeit innerhalb einer dünnen Schicht gemäß der Kurve I., Abb. 1, verlaufen.

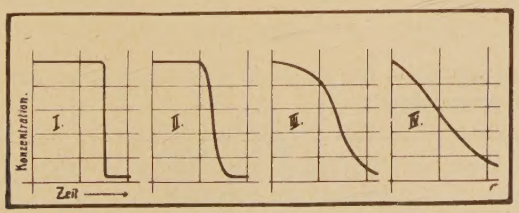

Abb. 1

Es würde bis zu einem Zeitpunkt, der durch die Sedimentationsgeschwindigkeit des Aerosols gegeben ist, keine Abnahme der Konzentration eintreten, da die aus dieser Schicht ausfallende Substanzmenge aus der darüber liegenden ersetzt würde. Wenn die Teilchen den Weg von der Decke der Kammer bis zur Abnahmestelle durchfallen haben, wird plötzlich ein starker Abfall der Konzentration eintreten bis nahezu auf den Wert O. Ein derartig hoher Grad von Homogenität läßt sich aber, wie wir eingangs schon dargelegt haben, nicht erreichen. Wir können allenfalls Kurven erwarten, wie sie in II, Abb. 1 dargestellt ist. Der Punkt der beginnenden starken Konzentrationsabnahme ist dann gegeben, wenn die schwersten Teilchen den Raum von der Decke des Versuchsraumes bis zur Abnahmestelle durchfallen haben und keine weitere Nachlieferung mehr erfolgt. Danach werden aus der Schicht noch die leichteren Teilchen ausfallen, bis schließlich eine gänzliche Verarmung an kolloid verteilter Substanz eintritt.

Tatsächlich haben wir solche Kurven aber niemals erhalten, sondern solche, die etwa denjenigen ähnelten, die unter III und IV, Abb. 1 wiedergegeben sind. Im übrigen waren sie nicht im Einzelnen reproduzierbar. Eine von uns gemessene Kurvenschar gibt Abb. 2 wieder.

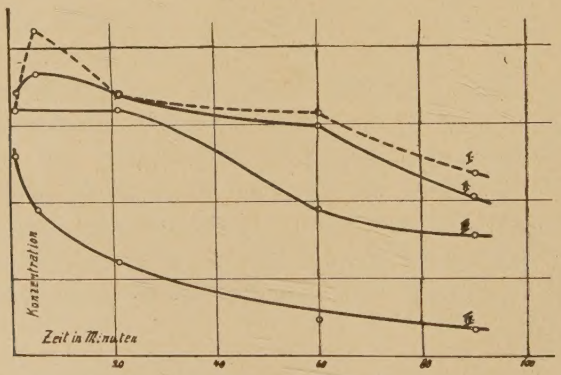

Abb. 2

Arsenikstaub, Konzentration: 100 mg/cbm. Die Kurven zeigen den Konzentrationsabfall in verschiedenen Höhen.

I. 75 cm von oben,
II. 90 cm von oben,
III. 40 cm von oben,
IV. 15 cm von oben.

Nach einer ausgiebigen Versuchsreihe mußten wir schließlich erkennen,

daß in unserer Nebelkammer starke Konvektionen herrschten, die auf dauernden Wärmeströmungen und auf Störungen beruhten, die die Abnahme von 1 ltr. Aerosol auf die Schichten in der Nähe der Abnahmestelle hervorruft. Aus vielen der gemessenen Kurven ließ sich erkennen, daß durch den ganzen Versuchsraum eine ziemlich starke und gleichmäßige Abnahme der Konzentration eintrat.

Diese Versuche, wie auch besonders Belegversuche, die in noch größeren Räumen (ca. 80 cbm. Inhalt) durchgeführt wurden, haben uns zu der Erkenntnis geführt, daß exakte Sedimentationsmessungen bei Aerosolen nur in ganz kleinen Untersuchungskammern mit etwa 1 ccm Inhalt durchgeführt werden können, weil es nur dort möglich ist, eine Konvektion vollkommen auszuschließen. Unsere Versuche haben uns weiterhin gezeigt, daß in großen Untersuchungsräumen eine ziemlich starke, gleichmäßige Abnahme der Konzentration an kolloidverteilter Substanz eintritt. Dieses Verhalten muß dadurch erklärt werden, daß die dauernden Konvektionsströmungen jeweils eine neue Aerosolmenge aus höheren Schichten in die Nähe des Gefäßbodens befördern. Aus dieser dem Boden nahen Schicht findet dann ein Sedimentieren statt, sodaß die Sedimentationstendenz auf diese Weise durch Konvektion noch wesentlich unterstützt wird. Die verhältnismäßig große Unbeständigkeit aerokolloider Systeme, wie wir sie im Großen darstellen können, wird dadurch erklärlich. Denn aus der ungestörten Sedimentation allein ließe sich ein derartig schnelles Verschwinden eines Aerosols wie wir es immer in größeren Räumen beobachten, nicht erklären. Würde man nämlich einem Teilchen vom Radius $2 - 3 \times 10^{-5}$ cm und der Dichte 4 Gelegenheit geben, ungestört zu fallen, so würde es immerhin 65 Stunden gebrauchen, um eine Strecke von 5 Metern zu durchlaufen. In Wirklichkeit gibt es kaum Aerosole, die länger als 5—10 Stunden haltbar sind. Nach dieser Zeit ist das Aerosol praktisch immer verschwunden. Deshalb erschien es uns zwecklos, weitere Versuche in großen Kammern durchzuführen, da wir keine Möglichkeit sahen, die unerwünschte Konvektion zu beseitigen.

Wir gingen daher bei unseren späteren Versuchen zu Kammern über, die etwa 0,5—1 ccm Inhalt hatten. Eine analytische Bestimmung des Aerosolgehaltes in verschiedenen Schichten einer derartig kleinen Kammer ist natürlich nicht möglich. Die Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit geschah daher durch ultramikroskopische Beobachtung

des Einzelteilchens. Diese Methode hat gegenüber der eingangs geschilderten, bei der man aus einer Konzentrationsabnahme auf die Sedimentationsgeschwindigkeit schließen muß, den Vorteil größter Exaktheit, da hier die einzelnen Teilchen direkt ausgemessen werden.

Abb. 3 zeigt einen Schnitt durch eine solche Kammer. Durch die Zuleitungsröhren A und A_1 kann der Nebel zu- bezw. abgeleitet werden. F sind Fenster, durch die das Licht einer Bogenlampe in die Kammer fällt. Die Beobachtung der Teilchen erfolgte durch ein Mikroskop, das senkrecht zur Papierebene stehend gedacht werden muß.

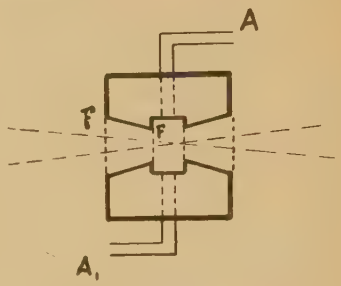

Abb. 3
Schnitt durch die Nebelkammer

Das Ultramikroskop war auf einem in vertikaler Richtung beweglichem Tisch angeordnet, während die Beobachtungskammer fest an der Wand montiert war. Man konnte so, ohne die Nebelkammer zu erschüttern, mit dem Mikroskop an ihr entlangfahren. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß der Nebel ungestört sedimentieren konnte. Die Beobachtungskammer wurde, damit durch ungleichmäßige Erwärmung keine Konvektionen entstehen konnten, aus einem Kupferblock gearbeitet, und außerdem in den Strahlengang der Bogenlampe eine Kupfersulfat-Küvette gebracht, die die Wärmestrahlung weitgehend zurückhielt. Photophorese wurde bei unseren Nebeln nicht beobachtet. Die mangelhafte Beleuchtung des im Okular des Mikroskops angebrachten Maßstabs störte anfangs erheblich. Bei schmaler Spaltöffnung und entsprechend gutem Dunkelfeld waren seine Teilstriche nicht zu erkennen. Durch seitliches Anstrahlen mit einem kleinem Lämpchen wurden die Teilstriche des Maßstabs jedoch zu schwachem Leuchten gebracht, sodaß sie gut sichtbar wurden.*)

Nach dieser Methode wurde zunächst die Sedimentationsgeschindigkeit von Arsenikstauben gemessen. Wie eingangs dargelegt wurde, sind in diesen die Teilchengrößen sehr verschieden. Dementsprechend können wir auch für die Fallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Teilchengrößenhäufigkeit nur ein verhältnismäßig flaches Maximum erwarten. Abb. 4

*) W. Witt, Z. wiss. Mikr. 52, 315, 1935

zeigt die Kurven, die wir an zwei Arsenikstauben erhielten, von denen der eine in CO_2, der andere in Luft dargestellt wurde. Da die spec. Reibung der Kohlensäure $14{,}7 \times 10^{-5}$, die der Luft $18{,}0 \times 10^{-5}$ beträgt, finden wir eine Verschiebung des Maximums, die innerhalb der Versuchsfehler, sehr genau dem Unterschied der Viskosität der Medien entspricht.

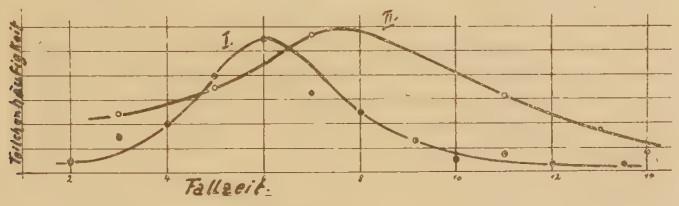

Abb. 4

Sedimentationskurven von As_2O_3. In Kohlensäure (I) und in Luft (II).

Nachdem am Beispiel: As_2O_3 in Luft — As_2O_3 in Kohlensäure die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, wurde die Sedimentationsgeschwindigkeit von Quecksilbernebeln gemessen.

Sedimentation von Quecksilbernebeln.

Dargestellt wurden diese Nebel in der in Abb. 5 gezeichneten Apparatur.

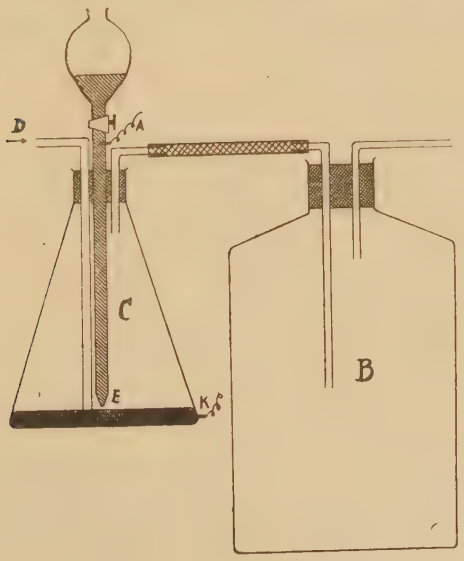

Abb. 5

Ein Erlenmeyerkolben C ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen. Durch die mittlere Bohrung ragt ein Tropftrichter, dessen ausgezogenes Ende etwa 1 mm über einer blanken Quecksilberoberfläche endet. Bei A und K sind zwei Platinstifte eingeschmolzen, zwischen denen eine beliebige Spannung, — in unserer Versuchsreihe 12 Volt — angelegt werden kann. Zur Darstellung des Aerosols wird der Tropfhahn des Tropftrichtes so einreguliert, daß sich bei E nach und nach Quecksilbertröpfchen bilden, die beim Größerwerden die Oberfläche des am Boden des Gefäßes befindlichen Quecksilbers berühren. In diesem Augenblick bildet sich dort ein kleiner Kurzschlußfunke, bei dessen Temperatur ein Teil des Metalls verdampft. Der sich bildende Nebel wird dann durch einen Gasstrom, der durch ein Einleitungsrohr bei D zugeführt wird, in ein größeres Vorratsgefäß B getrieben. Durch das sofortige Hinüberleiten nach B wird der Nebel so verdünnt, daß eine Aggregation weitgehend vermieden wird. Von B aus wird der Nebel dann weiter in die Beobachtungskammer geleitet. Diese Versuchsanordnung verhindert, daß sich an der Stelle, an der der Funke überspringt, ein Fremdmetall befindet, von dem sonst auch ein Teil verdampfen würde, sodaß in unsere Beobachtungskammer auch Teilchen gelangen könnten, die nicht aus Quecksilber bestünden. Die Konzentration des anfallenden Nebels läßt sich durch die Zahl der Funkenübergänge weitgehend regeln. Von D aus läßt sich überdies die Apparatur mit jedem beliebigen Gas füllen, sodaß auch das Verhalten von Hg-Nebeln in anderen Gasen als Luft untersucht werden kann.

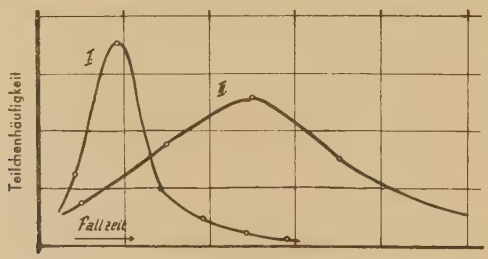

Abb. 6

Abb. 6 zeigt die Sedimentationskurve eines Hg-Nebels (I) im Vergleich zu einem As_2O_3-Aerosol (II). Aus dem steilen Maximum der Kurve I ergibt sich, daß der untersuchte Quecksilbernebel bei weitem gleichteiliger ist als der Arsenikstaub.

Um nun den Einfluß verschiedener Dispersionsmittel auf die Eigenschaften aerokolloider Systeme zu untersuchen wurden Queckſilbernebel nicht nur in Luft, sondern auch in anderen Gasen dargestellt, wie Sauerstoff Kohlensäure, Wasserstoff und Argon.

Zur Herstellung eines Aerosols, bei dem möglichst die einzelnen Teilchen Kugelgestalt und eine glatte Oberfläche besitzen sollten, wurde Queckſilber zunächst in einer Wasserstoffatmosphäre verdampft. Es zeigte sich, daß die Teilchen des so dargestellten Aerosols weitgehend gleiche Größe hatten, und daß die Sedimentationskurven durchaus reproduzierbar waren, wenn man unter denselben Versuchsbedingungen — gleiche Zahl der Funkenübergänge, sofortiges Ueberleiten des Nebels in das Vorratsgefäß — arbeitete. Als mittlere Teilchengröße ergab sich: $r = 1{,}7 \times 10^{-5}$ cm. (Unter Anwendung der Stokes-Cunningham'schen Formel.)

Vergleicht man hiermit die in Luft dargestellten Aerosole, so ergibt sich folgendes: an der Stelle, an der der Kurzschlußfunke übersprang, war schon nach wenigen Funkenübergängen deutlich eine Verschmutzung der vorher blanken Queckſilberoberfläche zu erkennen, während in Wasserstoff nichts derartiges auftrat. Außerdem geschah der Funkenübergang bei der Darstellung des Nebels in Wasserstoff vollkommen geräuschlos, während er in Luft von einem deutlich wahrnehmbaren Knattern begleitet war. Offenbar durchschlugen die Funken jedesmal erst eine isolierende Schicht. Diese Beobachtung ließ vermuten, daß nicht nur das kompakte Queckſilber an der Stelle des Funkenübergangs durch eine oxydische Schicht verunreinigt sei, sondern, daß auch der Queckſilbernebel aus Aggregaten von metallischem Hg und oxydischer Verunreinung bestehen müßte. Wann das der Fall war, so durften die Teilchen nicht mehr die normale Dichte des Queckſilbers haben, sondern eine, die durch das Verhältnis metallisches Hg/Oxyd gegeben ist und außerdem noch durch die Menge absorbierten Gases. Die Messungen ergaben dann auch eine bedeutend geringere Sedimentationsgeschwindigkeit, als dem Verhältnis der inneren Reibung der beide Gase entspricht. Außerdem zeigt die Größenverteilungskurve ein wesentlich breiteres Maximum. (Abb. 7)

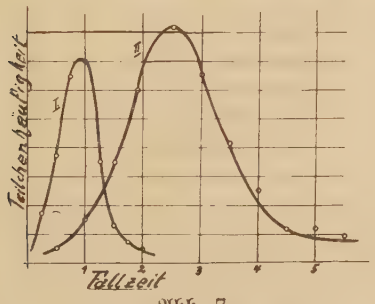

Abb. 7
I. Hg-Nebel in Wasserstoff
II. Hg-Nebel in Luft.

Stellen wir nun Queckſilbernebel in reinem Sauerſtoff dar, ſo finden wir (Abb. 8) eine weitere Verbreitung des Maximums und eine Verſchiebung zu langſamerer Fallzeit. Der in reinem Sauerſtoff dargeſtellte Nebel iſt alſo noch weniger gleichteilig und ſein Gefüge iſt weiter aufgelockert, ſodaß ſeine Dichte und damit die mittlere Fallgeſchwindigkeit geringer geworden ſind.

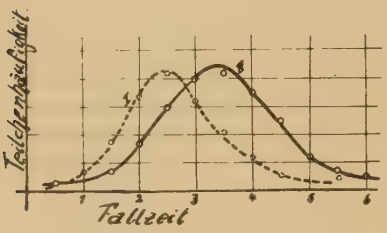

Abb. 8
I. Hg-Nebel in Luft,
II. Hg-Nebel in Sauerſtoff.

Das Verhältnis Metall/Metalloxyd ſcheint danach bei dieſen Teilchen noch weiter zugunſten des Oxyds verſchoben zu ſein. Die Reproduzierbarkeit der Kurven war im einzelnen ſchlechter, doch war die Lage des Maximums eindeutig.

Weiterhin wurden Aeroſole in Kohlenſäure dargeſtellt. Genau wie bei der Darſtellung der Nebel in Luft oder Sauerſtoff zeigte ſich ſchon nach einigen Funkenübergängen eine Verſchmutzung der Queckſilberoberfläche. Es hatte den Anſchein, als ſei der Schmutzfilm etwas dunkler. Sedimentationsmeſſungen zeigten dann auch, daß der in Kohlenſäure dargeſtellte Nebel (bei Berückſichtigung der Zähigkeit der Kohlenſäure) eine zu geringe Fallgeſchwindigkeit aufwies. Wir vermuten, daß beim Uebergang des Funkens ein Teil der Kohlenſäure in Sauerſtoff und Kohlenſäure zerfällt. Der Sauerſtoff wird dann mit dem Queckſilber ein Oxyd bilden, während ſich der Kohlenſtoff oberflächlich an die Aeroſolteilchen anſetzt oder ſich in die oxydiſche Schicht einlagert.

Rechnet man die Dichten der in den verſchiedenen Gaſen dargeſtellten Queckſilberteilchen aus, ſo kommt man zu folgendem Reſultat:

Darſtellung des Aeroſols in	H_2	Ar	Luft	CO_2	O_2
Dichte der Teilchen	13,6	11,4	10,2	9,2	8,4

Wir machten dabei die Annahme, daß die Dichte der in Waſſerſtoff dargeſtellten Queckſilberteilchen gleich der des kompakten Metalles ſei und daß die mittlere Teilchengröße bei allen Aeroſolen die gleiche ſei, da ſie ja unter denſelben Verſuchsbedingungen dargeſtellt wurden.

Ungeklärt bleibt dabei die Frage, warum beim Argon eine geringere Dichte gefunden wurde, als beim Wasserstoff. Bei der Darstellung des Aerosols war nach einer gewissen Zeit auf der Quecksilberoberfläche ein Anflug von Verunreinigung zu sehen. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß das bei den Versuchen benutzte Argon nicht ganz luftfrei gewesen ist, obwohl wir es zu seiner Reinigung außer über Trockenmittel (konz. Schwefelsäure, Natronkalk) noch über ein glühendes Kupferdrahtnetz und durch Chromochloridlösung geleitet haben. Die letzten Sauerstoffspuren lassen sich offenbar zu schwer aus dem Gas entfernen und reichen aus, um die Aerosolteilchen oberflächlich zu oxydieren, sodaß sie nicht mehr die normale Dichte zeigen.

Diskussion und Zusammenfassung.

Zusammenfassend ist zu sagen: Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit v eines Aerosolteilchens läßt sich seine Größe nur dann berechnen, wenn seine Dichte bekannt ist und das Teilchen ideale Kugelgestalt besitzt. Bei Arsenikstauben, deren Teilchen aus der Dampfphase zu Kristallen von kolloiden Dimensionen heranwachsen, müssen wir annehmen, daß sie die Dichte des kompakten Arseniks haben. Da die Teilchen nicht streng kugelförmige Aggregate darstellen, sondern strukturiert sind, werden sie dem gasförmigen Medium einen im Verhältnis zu ihrem Radius zu großen Widerstand entgegensetzen und dementsprechend zu langsam fallen. Man würde daher bei der Berechnung des Radius dieser Teilchen einen kleineren Wert finden, als seiner tatsächlichen Größe entspricht.

Bei Aerosolen, die durch Verdampfen von Metallen im elektrischen Lichtbogen gewonnen werden, ist die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen weitgehend von den Darstellungbedingungen abhängig. So sind auch die Messungen von Ehrenhaft zu erklären, die ihn zu der Annahme der Existenz von Subeletronen führten. Die Forderungen, die er an seine Metallaerosole stellte, nämlich, daß die einzelnen Teilchen Kugelgestalt haben, die Dichte des kompakten Metalls zeigen und eine glatte Oberfläche besitzen, sind auf keinen Fall zutreffend. Die Aerosole wurden durch Verdampfen der Metalle im elektrischen Lichtbogen dargestellt (110 Volt, 2—3 Ampère). Bei derartig heftigen Versuchbedingungen können aber die Teilchen unmöglich die geforderten Eigenschaften haben. Man muß bei einem Metallaerosol, das durch Verdampfen der Substanz im elektrischen Lichtbogen gewonnen wurde, vielmehr annehmen, daß sich

die Teilchen nicht nur oberflächlich mit einer Oxydschicht überziehen, sondern daß sie vielmehr mit Oxydationsprodukten durchsetzt sind. Wir müssen uns ein solches Aerosolteilchen als ein loses Haufwerk von unangegriffenem Metall und oxydischer Verunreinigung vorstellen. Die Folge davon ist, daß seine Dichte gegenüber der des kompakten Metalls viel zu gering ist, denn sie wird ja nicht nur bestimmt durch das jeweilige Verhältnis Metall/Metalloxyd, sondern auch durch die gaserfüllten Hohlräume im Innern des Aggregates. Die Packungsdichte eines solchen Teilchens wird natürlich weitgehend von äußeren Versuchsbedingungen abhängen. So lassen sich auch die unterschiedlichen Dichten erklären, die R. Bär*) bei seinen Untersuchungen über Platinaerosole gefunden hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun experimentell nachgewiesen, daß die Dichte der Quecksilberteilchen in Aerosolen im allgemeinen wesentlich geringer sind als 13,6. Als Grund hierfür wird eine Verschmutzung der Teilchenoberfläche angenommen, die daher rührt, daß ein Teil des Quecksilbers oxydiert wird und sich die oxydischen Verunreinigungen an die Oberfläche anlagern. Die Dichte der Aggregate ist dann gegeben durch das jeweilige Verhältnis Metall/Metalloxyd.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, die Sedimentation von Aerosolen ohne Störung durch Konvektionsströme zu bestimmen.
2. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Arsenik-Solen überprüft.
3. Bei der Herstellung in Wasserstoff oder Edelgasen läßt sich kugelförmige Struktur und normale Teilchendichte erreichen. Bei der Anwesenheit von Sauerstoff sinkt die Dichte infolge Oxydbildung. Es wurde gezeigt, daß die Struktur und Dichte von Quecksilberteilchen weitgehend von der Art der Herstellung abhängt.

(* R. Bär, A. d. Phys. 67, 192, 1922.

Lebenslauf.

Am 1. Juni 1908 wurde ich, Walter Witt, als Sohn des Oberstadtsekretärs Otto Witt in Wuppertal-Elberfeld geboren. Mit 6 Jahren kam ich zur Volksschule, die ich nach 4 Jahren verließ, um zum staatlichen Reform-Realgymnasium überzusiedeln. An dieser Anstalt bestand ich Ostern 1927 das Abiturientenexamen. Da mir mein Vater zunächst Geld zum Beginn des Chemiestudiums nicht zur Verfügung stellen konnte, ging ich für einige Monate als Hilfsarbeiter zur J. G., Werk Elberfeld. Im Herbst 1927 begann ich mein Studium an der Universität Köln. Seit November 1928 studierte ich dann in Göttingen, wo ich am 21. Mai 1931 das erste und am 30. Oktober 1934 das zweite Verbandsexamen bestand. Am 2. März 1935 habe ich geheiratet. Seit dem 1. September 1930 bin ich Mitglied der NSDAP. und seit dem 1. November 1931 Mitglied der SA.